

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-328473**

(43)Date of publication of application : **15.11.2002**

(51)Int.Cl. **G03F 7/039**
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : **2001-134962**

(71)Applicant : **JSR CORP**

(22)Date of filing : **02.05.2001**

(72)Inventor : **UEDA MITSURU**
SHIBAZAKI YUJI
FUJIGAYA TAKEHIKO
KUON YONGIRU

(54) POSITIVE RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation sensitive composition excellent in resolution and sensitivity.

SOLUTION: The positive radiation sensitive composition contains (A) a cyclic polyphenol compound derivative in which phenolic OH groups have been protected by t-butoxycarbonyl groups and (B) an acid generator which generates an acid under radiation.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

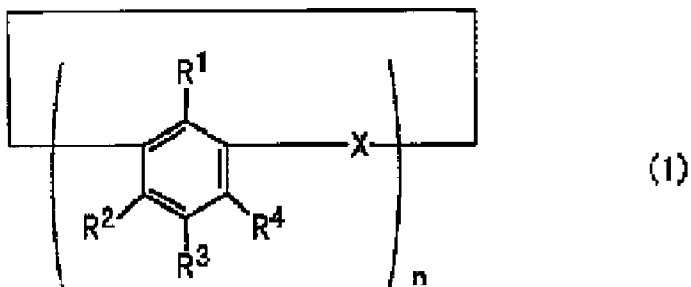
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

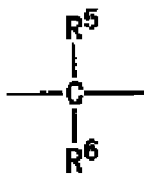
[Claim(s)]

[Claim 1](A) A positive type radiation-sensitive constituent, wherein a phenolic OH radical of a compound expressed with a following general formula (1) contains an annular polyphenol compound derivative protected by a t-butoxycarbonyl group, and (B) radiation acid generator.

[Formula 1]



R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are the same or different among [type, A hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, An alkoxy group, an alkenyl group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group, an alkyl oxy group, an ARI roil oxy group, a cyano group, or a nitro group is expressed, and these bases may have a substituent, however at least one of R^1 — the R^4 is t-butoxycarbonyloxy group; X — a single bond — or [Formula 2]



(here, R^5 and R^6 are the same or different, and are a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.) — it is a divalent basis expressed and n is an integer of 3–8.]

[Claim 2](A) The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1, wherein a phenolic OH radical of an ingredient is the poly FENORURU derivative which was protected by a t-butoxycarbonyl group and which is tetramethyl calyx [4] REZORUSHINAREN.

[Claim 3](B) The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1, wherein radiation nature acid generators of an ingredient are the diphenyliodonium 9 and 10-dimethoxyanthracene 2-sulfonate.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the positive type radiation-sensitive constituent excellent in resolution and sensitivity in detail about a positive type radiation-sensitive constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]These days, in connection with the densification of Integrated Circuit Sub-Division, the minimum pattern dimension of the circuit which should be integrated also becomes increasingly detailed, and the art which forms detailed resist PATANN with high degree of accuracy in connection with this is required. However, a limit is among the resolution considered from the molecular size naturally (resolution limit), and conventionally publicly known feeling radiation ***** of a positive used as photoresist has left SUBJECT to the demand of future high resolution, as long as polymer is as photosensitive materials.

[0003]

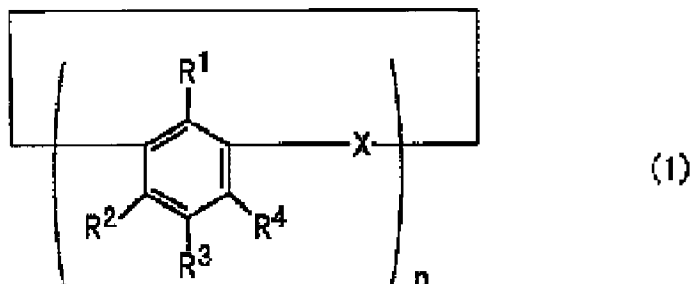
[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, this invention solves SUBJECT of conventional technology, is excellent in resolution, and provides a positive type radiation-sensitive constituent with high sensitivity.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A positive type radiation-sensitive constituent in which a phenolic OH radical of a compound by which this invention is expressed with the (A) following general formula (1) is characterized by containing an annular polyphenol compound derivative and (B) radiation acid generator which were protected by a t-butoxycarbonyl group is provided.

[0005]

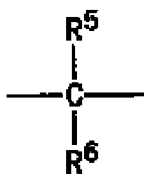
[Formula 3]



R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are the same or different among [type, A hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, An alkoxy group, an alkenyl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, an alkyl oxy group, an ARI roil oxy group, a cyano group, or a nitro group is expressed, and these bases may have a substituent, however at least one of R^1 – the R^4 is t-butoxycarbonyloxy group —; X — a single bond — or

[0006]

[Formula 4]



(here, R^5 and R^6 are the same or different, and are a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group.) — it is a divalent basis shown and n is an integer of 3–8.]

[0007]

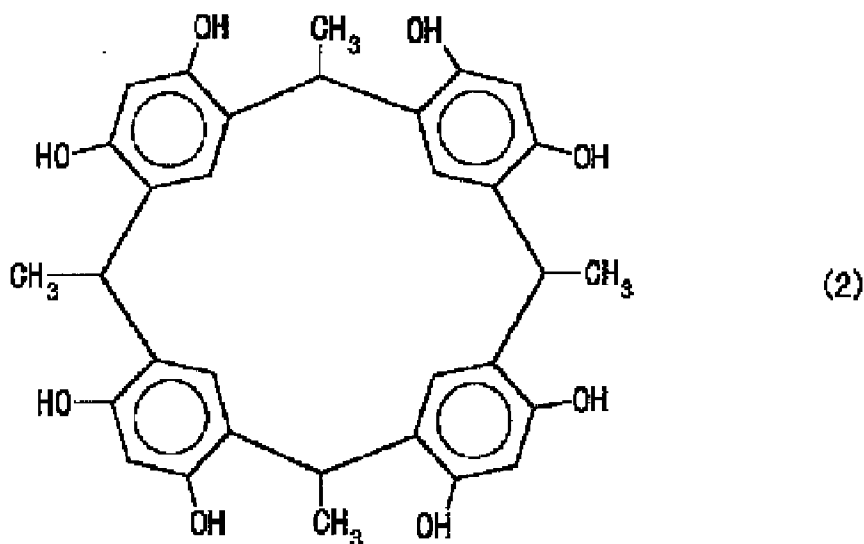
[Embodiment of the Invention](A) As a halogen atom expressed with R^1 in the general formula (1) showing the annular polyphenol compound of an annular polyphenol compound (A) ingredient – R^4 , A chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms are mentioned, and as an alkyl group A methyl group, An ethyl group, a propyl group, n-propyl group, n-butyl group, an isobutyl group, An alkyl group with 1–4 carbon atoms, such as a sec-butyl group and a tert-butyl group, is mentioned, As an aryl group, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a NAFUKIRU group, etc. are mentioned, Benzyl etc. are mentioned as an aralkyl group and as an alkoxy group A methoxy group, An ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, An isopropoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, An alkoxy group with 1–4 carbon atoms, such as a tert-butoxy group, is mentioned, As an alkenyl group, an alkenyl group with 2–4 carbon atoms, such as a vinyl group, a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group, is mentioned, As an acyl group, an aliphatic series acyl group with 1–5 carbon atoms, such as a formyl group, an acetyl group, a propionyl group, a butyryl group, a valeryl group, an isovaleryl group, and a pivaloyl group, and benzoyl, Aromatic acyl groups, such as a toluoyl group, are mentioned and as alkoxy carbonyloxy group A

methoxycarbonyloxy group, An ethoxycarbonyloxy group, a propoxycarbonyloxy group, an isopropoxycarbonyloxy group, n-butoxycarbonyloxy group, an isobutoxycarbonyloxy group, Alkoxy carbonyloxy group with 2-5 carbon atoms, such as a sec-butoxycarbonyloxy group and a tert-butoxycarbonyloxy group, is mentioned, As an alkyloxy group, an acetoxy group, a propionyloxy group, a butyryloxy group, an isobutyryloxy group, valeryloxy group, an isovaleryloxy group, a pivaloyloxy group, etc. are mentioned, and a benzoxyloxy group etc. are mentioned as an ARI roil oxy group. In this invention, it is required for at least one of the above-mentioned $R^1 - R^4$ to be t-butoxycarbonyloxy group. [0008] In the basis of $-C(R^5)(R^6)-$ which shows X in a general formula (1), what was illustrated about $R^1 - R^4$ in the top as the alkyl group and aryl group which are expressed with R^5 and R^6 is mentioned.

[0009] The annular polyphenol compound expressed with the above-mentioned general formula (1) is obtained by for example making di-t-butyl dicarbonate react to a publicly known annular polyphenol compound by JP, H3-279957, A etc. As a publicly known annular polyphenol compound, 10,15-dihydro-2,3,7,8,12,13-hexahydroxy-5H-a, d, and TORIBENZO [g] cyclononene, 10,15-Dihydro-3,8,13-trimethoxy 2,7,12-tris (methoxy d_3)-5H-a, d, and TORIBENZO [g] cyclononene, 10,15-dihydro-1,6,11-trihydroxy 2,7,12-trimethoxy 4,9,14-trimethyl 5H-TORIBENZO [a,d,g] cyclononene, 10,15-dihydro-1,6,11-Trihydroxy 2,7,12-trimethoxy 4,9,14-Tori propyl-5H-TORIBENZO [a,d,g] cyclononene, The 2,8,14,20-tetramethyl pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosane-1 (25), 3,5,7 (28), 9,11,13 (27), 15,17,19 (26), 21,23-dodecaene 4,6,10,16,18,22,24-)) [OKUTORU (it omits the compound expressed with a following formula (2), and the following "calyx [4] REZORUSHI allene") and] The 5,11,17,23-tetramethyl pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosane-1 (25), 3,5,7 (28), 9,11, 13 (27), 15,17 and 19 (26).)) 21, the 23-dodecaene 4, 6, 10, 12, 16, 18, and 22, 24-OKUTORU (compound expressed with a following formula (3)), The 5,11,17,23-tetramethoxy pentacyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacosane-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11 and 13 (27), 15, 17 and 19 (26), 21, the 23-dodecaene 25, 26, and 27, 28-tetrol (compound expressed with a following formula (4)), etc. can be mentioned.

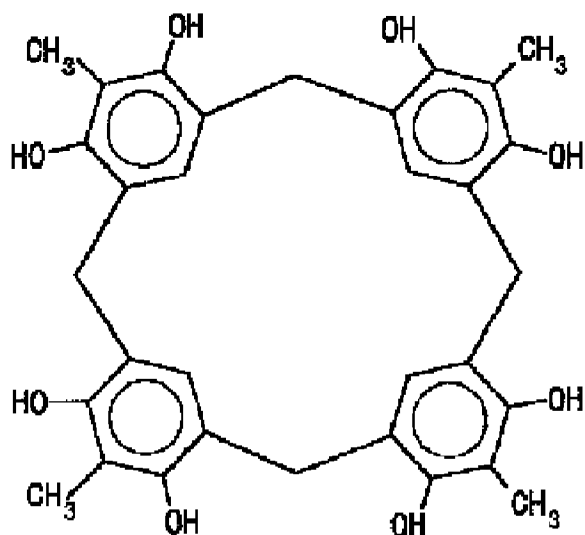
[0010]

[Formula 5]



[0011]

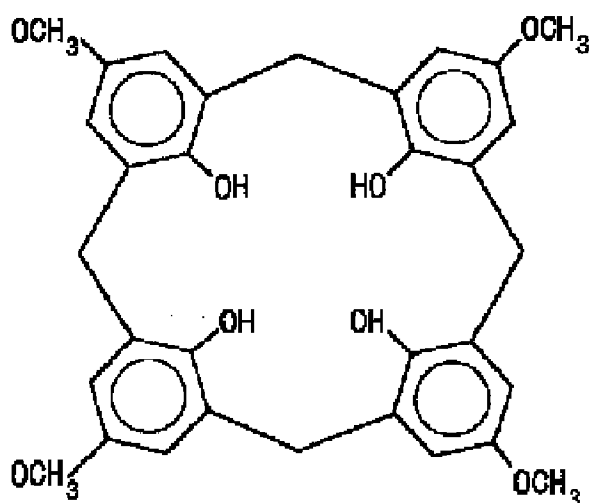
[Formula 6]



(3)

[0012]

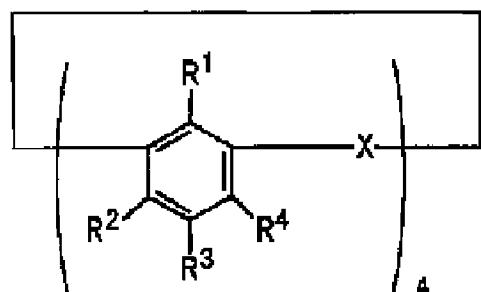
[Formula 7]



(4)

[0013] Especially among the compounds expressed with - ** type (1), the compound expressed with a following general formula (5) is preferred.

[Formula 8]



(5)

($R^{1in formula - R^4$ and X are as a definition about a general formula (1).) The example of an annular polyphenol compound expressed with this general formula (5), It is a compound etc. which are expressed with said general formula (2), (3), and (4), and especially a desirable thing is a calyx [4] REZORUSHI allene expressed with a general formula (2) especially.

[0014] An annular polyphenol compound of a general formula (1) can be manufactured by a method of a description to a journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc., 62, and 2512 (1940)), for example. That is, it is obtained by carrying out the polycondensation of phenols and the aldehyde under an

acid catalyst.

[0015]As phenols used for this reaction, phenol, cresol, A xylenol, chlorophenol, bromophenol, fluorophenol, Resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, a fluoroglycine, They are mentioned by loon Norian, naphthol, dihydroxynaphthalene, trihydroxy naphthalene, etc., and as aldehyde, Formaldehyde, paraformaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butylaldehyde, PENZU aldehyde, torr aldehyde, salicylaldehyde, anisaldehyde, etc. can be mentioned. A reaction may be presented with phenols and aldehyde by a kind independent, and they may be offered combining two or more sorts, respectively. What is necessary is just to perform a reaction of phenols and aldehyde at temperature of 70–100 °C under existence of an acid catalyst among polar solvents, such as water and alcohol, for about 1 to 10 hours. In this invention, a thing which made di-*t*-butyl carbonate react to the above-mentioned annular polyphenol is used. If di-*t*-butyl carbonate is made to react to annular polyphenol, a hydroxyl group in annular polyphenol will be replaced by *t*-butyl carbonyl group, but in this invention, this substitutional rate is usually not less than 50% preferably not less than 40% from solubility, adhesion with a substrate, and a viewpoint of acidolysis temperature.

[0016](B) A radiation acid generator (henceforth an acid generator) used by radiation acid generator this invention generates acid, when radiation, for example, ultraviolet rays, an electron beam, etc. are irradiated. As this acid generator, for example Diaryliodonium salt, a triarylsulfonium salt, Onium compounds, such as phenyldiazonium salt, an imide sulfonate derivative, a tosylate compound, a carbonate compound of a benzyl derivative, a halogenide of a triazine derivative, etc. are mentioned.

[0017]This diaryliodonium salt is a general formula (6). : $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Y}^-$ (6) It is shown by [Ar is an aryl group among a formula and Y expresses an anion]. As a cation (Ar_2I^+) in diaryliodonium salt shown by a general formula (6), For example, diphenyliodonium, 4-methoxyphenyl phenyliodonium, bis(4-methoxyphenyl)iodonium, bis(4-*t*-buthylphenyl)iodonium, etc. are mentioned.

[0018]As said anion (Y^-), For example, naphthalene-1-sulfonate, naphthalene-2-sulfonate, Naphthalene derivatives, such as 2-*t*-butyl-naphthalene-2-sulfonate; Anthracen-1-sulfonate, Anthracen-2-sulfonate, 9-nitroanthracen-1-sulfonate, 5,6-dichloroanthracen-3-sulfonate, 9,10-dichloroanthracen-2-sulfonate, 9,10-dimethoxyanthracene 2-sulfonate, 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonate, Anthracene derivatives, such as benz(a) anthracen-4-sulfonate; Phenanthrene 2-sulfonate, Pyrene sulfonate, triphenylene 2-sulfonate, chrysene 2-sulfonate, An anion which has the polycyclic structure of others, such as anthraquinone sulfonate; They are mentioned by trifluoromethane sulfonate, hexafluoroantimonate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, benzene sulfonate, etc., and in these, An anthracene derivative and trifluoromethane sulfonate are preferred.

[0019]Said triarylsulfonium salt is general formula (7): $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{Y}^-$ (7). It is shown by [the inside of a formula, and Ar and Y are the same meanings as the above].

[0020]As a cation (Ar_3S^+) in a triarylsulfonium salt shown by a general formula (7), For example, triphenylsulfonium, methoxyphenyl diphenylsulfonium, Bis(methoxyphenyl)-phenylsulfonium, tris(methoxyphenyl) sulfonium, 4-methylphenyl diphenylsulfonium, 2,4,6-trimethyl phenyl diphenylsulfonium, 4-*t*-buthylphenyl diphenylsulfonium, tris (4-*t*-buthylphenyl)-sulfonium, etc. are mentioned. An example of an anion (Y^-) is the same as that of what was illustrated with said diaryliodonium salt.

[0021]As said imide sulfonate derivative, for example Trifluoromethyl sulfonyloxy bicyclo[2.2.1]-hept 5-ene- dicarboxyimide, Succinimide trifluoromethylsulfonate, phthalimide trifluoromethylsulfonate, etc. are

mentioned. As said tosylate compound, benzyl cation derivatives, such as benzyl tosylate, nitrobenzyl tosylate, and dinitrobenzyl tosylate, are mentioned, for example.

[0022]As a carbonate compound of said benzyl derivative, benzylcarbonate derivatives, such as benzylcarbonate, nitrobenzyl carbonate, and dinitrobenzylcarbonate, are mentioned, for example. And as a halogenide of said triazine derivative, trichloromethyl triazine derivatives, such as 2,4,6-(tris chloromethyl)-s-triazine, are mentioned, for example.

[0023]0.5 – 20 weight section may usually be sufficient as the amount of this acid generator used to annular polyphenol compound 100 weight section of the (A) ingredient, and it is 1 – 10 weight section especially preferably one to 15 weight section preferably. If there are too few acid generators, a pattern which it may become insufficient hardening according to radiation irradiation, and is formed as a result may dissolve at the time of development. On the contrary, when too large, a radiation sheep irradiation part also has a case where it becomes impossible to develop a pattern which crosslinking reaction advances and is formed as a result.

[0024]A constituent of other additive agent this inventions may contain additive agents other than above-mentioned (A) – (C) ingredient, such as a surface-active agent and an adhesion auxiliary agent, if needed. By adding a surface-active agent, display flatness of a film obtained by becoming easy to apply a constituent obtained also improves. As this surface-active agent, it is BM-1000 (made by BM Chemie), the megger fax F142D, said F172, said F173, and said F183, for example. [Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make] Fluorad FC-135, FC-170C, and Fluorad FC-430 and the FC-431 [Sumitomo 3M make] The Sir chlorofluorocarbon S-112, said S-113, said S-131, said S-141, and said S-145 [Asahi Glass Co., Ltd. make] SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-57, and DC-190 [A product made from Toray Industries Silicone] Which fluorochemical surfactant is mentioned.

[0025]Five or less weight sections may usually be sufficient as a using rate of this surface-active agent to (A) ingredient 100 weight section, and they are 0.01 – the amount part of duplexes preferably. The adhesive property of a constituent obtained improves by adding a bonding assistant. As this bonding assistant, a silane compound (functionality silane coupling agent) which has reactive substituents, such as a carboxyl group, a methacryloyl group, an isocyanate group, and an epoxy group, is mentioned preferably.

[0026]As an example of this functionality silane coupling agent, Trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanatepropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. are mentioned. 20 or less weight sections may usually be sufficient as a using rate of this bonding assistant to (A) ingredient 100 weight section, and it is 1 – 10 weight section especially preferably 0.05 to 10 weight section preferably.

[0027]A constituent of preparation this invention of a radiation-sensitive resin composition is usually dissolved and used for an organic solvent by mixing other additive agents uniformly [above / (A) – (B) ingredient and if needed]. It is the same as that of what does not react to (A) – (B) ingredient, and restriction in particular will not have as this organic solvent if it dissolves mutually, and was illustrated as the desirable aforementioned solvent for a polymerization. A constituent of this invention is usually filtered before use. As a means of filtration, a Millipore filter with an aperture of 1.0–0.2 micrometer, etc. are mentioned, for example.

[0028]A constituent of this invention is a thing of alkali solubility, for example, can be used as a positive type radiation-sensitive resin composition as follows.

(1) Apply a prepared constituent solution to a substrate face by spray method, the roll coat method, a spin coating method, etc. Then, an applied this substrate is prebaked, an organic solvent is removed, and a coat of a constituent is formed on a substrate. Temperature of prebaking is suitably decided by a kind of an ingredient of a constituent, a using rate, and organic solvent, etc., is good, and is usually 70–100 °C preferably 60–110 °C. [of °C] 30 seconds – about 15 minutes may usually be sufficient as time of prebaking.

[0029](2) Irradiate with radiation via a mask which has predetermined pattern shape. Bridge construction hardening is carried out and a portion with which this radiation was irradiated stops eluting to a next alkaline aqueous solution. An amount of energy of radiation, i.e., a kind of radiation, According to desired resolution, induction wavelength of an acid generator, etc., it is decided suitably, and °C is good, Usually, charged particle beams, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as g line (wavelength of 436 nm), h line (405 nm), and i line (wavelength of 365 nm), and a KrF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron beam, can be used, and g line or i line is used preferably. After radiation irradiation, post exposition JUA baking treatment (henceforth "PEB treatment") is performed. Conditions of PEB treatment may usually be 50–180 °C in temperature, and a for [0.1 to 10 minutes] grade may usually be sufficient as time.

[0030](3) Carry out the development of the substrate by which PEB treatment was carried out using a developing solution by the above, and remove non-irradiation portions of radiation. In this way, patterning of a thin film is performed. As a developing method, a liquid peak method, a dipping method, rocking dip coating, etc. are mentioned. As a developing solution, an organic solvent which mixed liquor with an alkaline aqueous solution, an alkaline aqueous solution, a water soluble organic solvent, and/or a surface-active agent and a constituent of this invention dissolve is mentioned, and it is the mixed liquor of an alkaline aqueous solution and a surface-active agent preferably.

[0031]As a base used for preparation of an alkaline aqueous solution, Sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, a sodium silicate, Metasilicic acid sodium, ammonia, ethylamine, n-propylamine, Diethylamine, diethylamino ethanol, di-n-propylamine, Triethylamine, methyldi ethylamine, dimethylethanolamine, triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo 5, [4, 0] -7-undecene, 1, 5-diazabicyclo 4, [3, 0] -5-nonane is mentioned and it is tetramethylammonium hydroxide preferably. Methanol, ethanol, acetone, etc. are mentioned as a water soluble organic solvent.

[0032](4) Carry out rinsing treatment of the substrate which carried out the development with a stream, and it is air-dry using compressed air and compressed nitrogen. For a Reason for improving the transparency of a thin film etc., after irradiating [for example,] the surface of this thin film with radiation, such as ultraviolet rays, if needed, postbake is performed using heating apparatus, such as a hot plate and oven. Conditions of postbake may usually be 150–250 °C in temperature, and 3 minutes – 1 hour may be sufficient as time. In this way, a hardening layer is formed on a substrate.

[0033]

[Example]The synthetic example 1 (preparation of a tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allene)

The 50vol% ethanol solution of 300mL was mixed, 33.03 g (0.3 mol) of resorcinol and acetaldehyde 16.8mL

(0.3 mol) were heated at 75 **, and concentrated hydrochloric acid of 75mL was added over 0.5 hour. Reaction mixture was stirred for 60 minutes at 75 ** after addition, and the condensation reaction was made to perform. The sediment was obtained by cooling radiationally and ice-cooling further after a reaction. This sediment was filtered, it recrystallized using the 50vol% ethanol solution, and 23.2 g of tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allenes were obtained with the yield of 57%.

[0034]The synthetic example 2 (preparation of a t-butoxycarbonyl-ized 100% tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allene)

0.55 g (1mmol) of obtained tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allenes, Di-t-butyldicarbonate of 2.2mL (9.6mmol) was dropped at the solution which consists of 0.12g (0.1mmol) of 4,4'-dimethylamino pyridine, and 5mL acetone. Reaction mixture was stirred at the room temperature for 20 minutes, and the solution was evaporated. The obtained white solid was *****ed from the mixed solvent of 2-propanol and acetone, and the phenolic OH radical obtained 1.0 g of tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allenes replaced by the t-butoxycarbonyl group 100% with the yield of 75%.

Infrared absorption spectrum: 1758 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1249 cm^{-1} ($\text{O}-\text{CO}-\text{O}$), 3486 cm^{-1} ($-\text{OH}$)

^1H NMR(300-MHz, CDCl_3):1.42 (d, CH_3 , 12H), 1.46 (s and CH_3 , 72H), 4.43 (q, CH, 4H), 6.89 (b, ArH, 4H)

^{13}C NMR(62.5-MHz, CDCl_3):20.5-27.7 (CH_3), 31.4 (CH), 82.8 (tert-C) and 116.3 (ArC), 125.7,134.0, 147.0,151.5 ($>\text{C}=\text{O}$)

Ultimate analysis: $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{O}_{24}$ (calculated value: C 64.27%, H 7.19%, actual measurement:C 63.56%, H 7.00%)

The synthetic example 3 (preparation of a t-butoxycarbonyl-ized 90% tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allene)

Di-t-butyldicarbonate of 8mL (36mmol) was dropped at the solution which consists of 2.7 g (5mmol) of tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allenes, 0.06g (0.05mmol) of 4,4'-dimethylamino pyridine, and 15mL acetone which were obtained. Reaction mixture was stirred at the room temperature for 20 minutes, and the solution was evaporated. The obtained white solid was refined by column chromatography using the mixed solvent of hexane/ethyl acetate =1/1. The phenolic OH radical obtained 6.3 g of tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allenes replaced by the t-butoxycarbonyl group 90% with the yield of 99%.

[0035]The synthetic example 4 (preparation of a t-butoxycarbonyl-ized 70% tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allene)

2.7 g (5mmol) of tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allenes used in the synthetic example 3, Similarly 0.06 g (0.05mmol) of 4,4'-dimethylamino pyridine, Instead of di-t-butyldicarbonate of 6.2mL (28mmol), each was dropped, the same reaction was performed, and the phenolic OH radical obtained the tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allene replaced by the t-butoxycarbonyl group 70% with the yield of 98%.

[0036]The synthetic example 5 (preparation of a t-butoxycarbonyl-ized 60% tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allene)

2.7 g (5mmol) of tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allenes used in the synthetic example 3, Similarly 0.06 g (0.05mmol) of 4,4'-dimethylamino pyridine, Instead of di-t-butyldicarbonate of 5.3mL (24mmol), each was dropped, the same reaction was performed, and the phenolic OH radical obtained the tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allene replaced by the t-butoxycarbonyl group 60% with the yield of 96%.

[0037]The synthetic example 6 (preparation of a t-butoxycarbonyl-ized 50% tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allene)

2.7 g (5mmol) of tetra-C-methyl calyx [4]-REZORUSHI allenes used in the synthetic example 3, Similarly 0.06 g (0.05mmol) of 4,4'-dimethylamino pyridine, Instead of di-t-butylidicarbonate of 5.2mL (23mmol), each was dropped, the same reaction was performed, and the phenolic OH radical obtained the tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allene replaced by the t-butoxycarbonyl group 50% with the yield of 97%.

[0038]The phenolic OH radical of 160% of working example the tetra-C-methyl calyx [4] REZORUSHI allene and the diphenyliodonium 9 which were replaced by the t-butoxycarbonyl group, and

10-dimethoxyanthracene 2-sulfonate Weight ratio 95:. It dissolved in cyclohexanone at a rate of 5, and filtered with a 0.2-micrometer filter, and the resist composition was prepared. The spin coat was carried out to the surface of the silicon wafer which processed the obtained constituent by

1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane, and the 1-mm-thick resist film was formed in it. Adhesion exposure of this resist film was carried out by i line with a wavelength of 365 nm. Then, bake was performed for 90 seconds at 105 **. Subsequently, when 2.38% of the weight of tetramethylammonium hydroxide solution performed the development back and pure water performed rinse for 30 seconds, the resist pattern of line and space 1.5micrometer [of a positive type] resolution was obtained. This resist showed sensitivity 13mJ/cm² and the contrast 12.

[0039]

[Effect of the Invention]The positive type radiation-sensitive constituent of this invention is remarkably excellent in sensitivity and resolution compared with the conventional thing, and meets the demand of the minuteness making of a resist pattern increasing with much more high integration of Integrated Circuit Sub-Division.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-328473
(P2002-328473A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-134962 (P2001-134962)

(22) 出願日 平成13年 5 月 2 日 (2001. 5. 2)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(72) 発明者 上田 充

東京都江東区越中島 1 - 3 -17-603

(72) 発明者 芝崎 祐二

東京都目黒区原町 2 -14-12 アビタシオン
碑文谷101

(72) 発明者 藤ヶ谷 剛彦

埼玉県越谷市瓦曾根 1 - 6 -25

(72) 発明者 クオン ヨンギル

大韓民国テジョン市ソグ区ドゥサンードン
サマリーアパートメント205-204

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 詳しくは解像度および感度に優れたポジ型感放射線性組成物に関する。

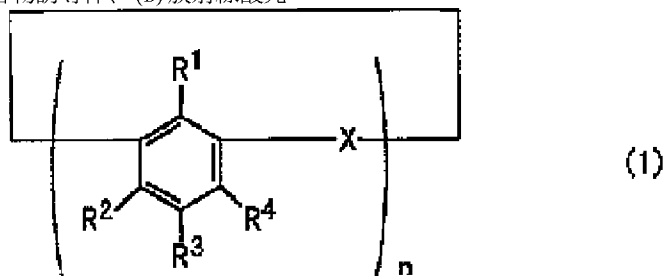
【解決手段】 (A) フェノール性 OH 基が t-ブトキシカルボニル基で保護された環状ポリフェノール化合物誘導体、(B) 放射線酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物のフェノール性OH基が t -ブトキシカルボニル基で保護された環状ポリフェノール化合物誘導体、(B)放射線酸発

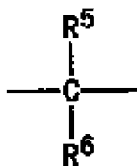
生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化 1】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは t -ブトキシカルボニルオキシ基であり； Xは単結合または

【化 2】



(ここで、 R^5 および R^6 は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)で表される2価の基であり、 n は3～8の整数である。]

【請求項 2】 (A) 成分のフェノール性OH基が t -ブトキシカルボニル基で保護されたテトラメチルカリックス[4]レゾルシナレンであるポリフェノール誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項 3】 (B) 成分の放射線酸発生剤がジフェニルヨードニウム 9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネートであることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポジ型感放射線性組成物に関し、詳しくは解像度および感度に優れたポジ型感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 近來、半導体集積回路の高密度化に伴い、集積化すべき回路の最小パターン寸法も、ますます微細になり、これに伴い微細なレジストパターンを高精度で形成する技術が要求される。しかし、フォトリソグとして使用される従来公知のポジ感放射線組成物は、ポリマーを感光材料としている限り、その分子サイズから考えられる解像度には自ずから限界があり（解像限界）、将来の高解像度の要求には課題を残している。

【0003】

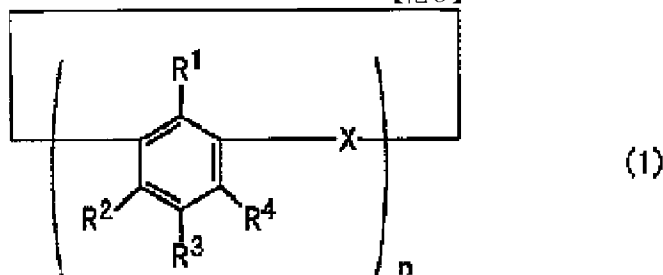
【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、従来技術の課題を解決し、解像度に優れ、感度の高いポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物のフェノール性OH基が t -ブトキシカルボニル基で保護された環状ポリフェノール化合物誘導体および(B)放射線酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物を提供するものである。

【0005】

【化 3】



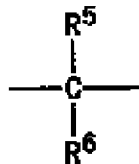
【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ア

シル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し R

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはt-ブトキシカルボニルオキシ基であり；Xは単結合または

【0006】

【化4】



(ここで、 R^5 および R^6 は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)で示される2価の基であり、 n は3～8の整数である。]

【0007】

【発明の実施の形態】(A)環状ポリフェノール化合物
(A)成分の環状ポリフェノール化合物を表す一般式
(1)中の $R^1 \sim R^4$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブ
ロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチ
ル基、 $tert$ -ブチル基等の炭素原子数1～4のアル
キル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリ
ル基、キシリル基、ナフキル基等が挙げられ、アラ
ルキル基としてはベンジル基等が挙げられ、アルコキシ
基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキ
シ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロ
ポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -
ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等の炭素原子数1～
4のアルコキシ基が挙げられ、アルケニル基としてはビ
ニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素
原子数2～4のアルケニル基が挙げられ、アシル基とし
てはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリ
ル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等の
炭素原子数1～5の脂肪族アシル基、およびベンゾイル
基、トルオイル基等の芳香族アシル基が挙げられ、アル
コキシカルボニルオキシ基としてはメトキシカルボニル
オキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカ
ルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ
基、 n -ブトキシカルボニルオキシ基、イソブトキシカ
ルボニルオキシ基、 sec -ブトキシカルボニルオキシ
基、 $tert$ -ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素原
子数2～5のアルコキシカルボニルオキシ基が挙げら
れ、アルキロイルオキシ基としてはアセトキシ基、プロ
ピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリル
オキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバ

ロイルオキシ基等が挙げられ、アリーロイルオキシ基と
してはベンゾイルオキシ基等が挙げられる。本発明で
は、上記 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つがt-ブトキシ
カルボニルオキシ基であることが必要である。

【0008】また、一般式(1)におけるXを示す-C
(R^5)(R^6)-の基において、 R^5 および R^6 で表されるアル
キル基およびアリール基としては上で $R^1 \sim R^4$ について
例示したものが挙げられる。

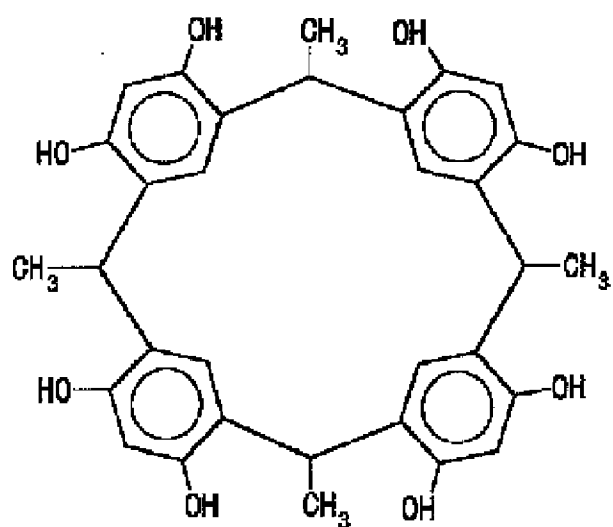
【0009】上記一般式(1)で表される環状ポリフェノ
ール化合物は、例えば特開平3-279957号公報等
により公知の環状ポリフェノール化合物に、ジ- t -ブチ
ルジカーボネートを反応させることにより得られる。公
知の環状ポリフェノール化合物としては、10, 15-
ジヒドロ-2, 3, 7, 8, 12, 13-ヘキサヒドロ
キシ-5H-トリベンゾ[a, d, g]シクロノネン、
10, 15-ジヒドロ-3, 8, 13-トリメトキシ-
2, 7, 12-トリメトキシ-5H-トリベン
ゾ[a, d, g]シクロノネン、10, 15-ジヒ
ドロ-1, 6, 11-トリヒドロキシ-2, 7, 12-ト
リメトキシ-4, 9, 14-トリメチル-5H-トリベ
ンゾ[a, d, g]シクロノネン、10, 15-ジヒ
ドロ-1, 6, 11-トリヒドロキシ-2, 7, 12-ト
リメトキシ-4, 9, 14-トリプロピル-5H-トリ
ベンゾ[a, d, g]シクロノネン、2, 8, 14, 2
0-テトラメチルペンタシクロ[19.3.1.
1^{3,7}. 1^{9,13}. 1^{15,19}]オクタコサー-1(25),
3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15,
17, 19(26), 21, 23-ドデカエン-4,
6, 10, 16, 18, 22, 24-オクトール(下記
式(2)で表される化合物、以下「カリックス-[4]レゾ
ルシアレン」と略す)、5, 11, 17, 23-テトラ
メチル-ペンタシクロ[19.3.1.1^{3,7}. 1^{9,13}.
1^{15,19}]オクタコサー-1(25), 3, 5,
7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 1
9(26), 21, 23-ドデカエン-4, 6, 10,
12, 16, 18, 22, 24-オクトール(下記式
(3)で表される化合物)、5, 11, 17, 23-テ
トラメトキシ-ペンタシクロ[19.3.1.1^{3,7}. 1^{9,13}.
1^{15,19}]オクタコサー-1(25), 3, 5, 7
(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19
(26), 21, 23-ドデカエン-25, 26, 2
7, 28-テトラール(下記式(4)で表される化合物)
等を挙げることができる。

【0010】

【化5】

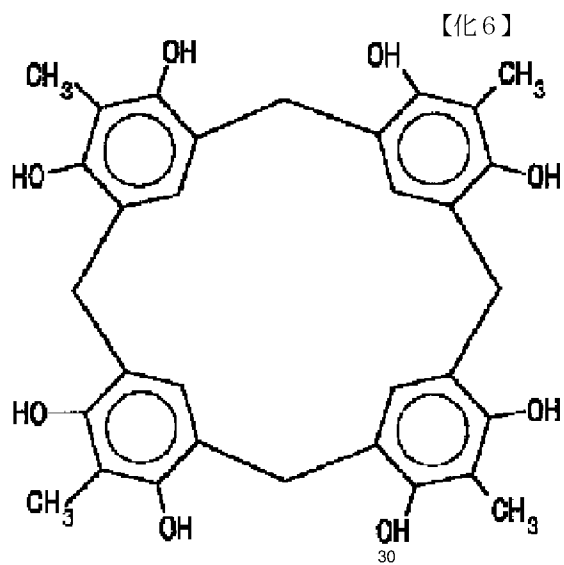
5

6



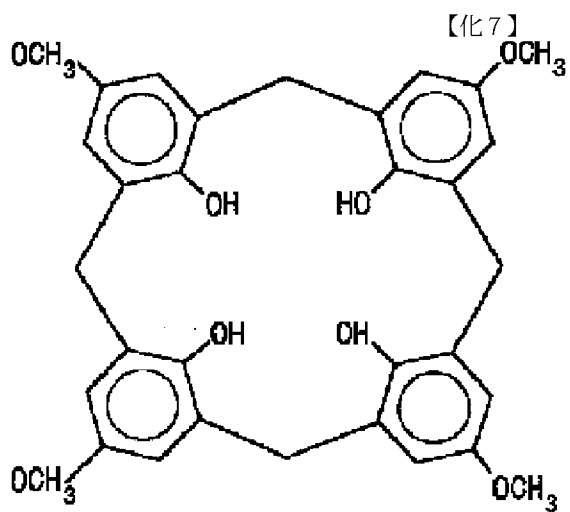
(2)

【0011】



(3)

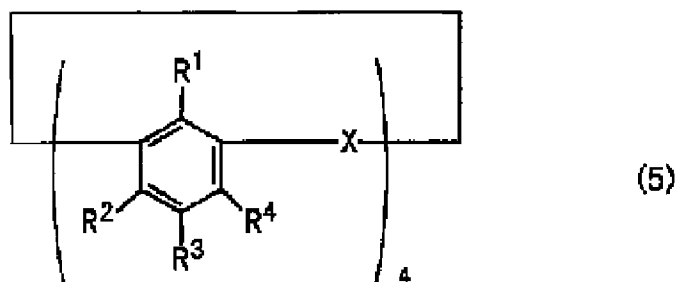
【0012】



(4)

【0013】一般式(1)で表される化合物のうちでは、特に下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

【化8】



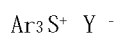
(式中 $R^1 \sim R^4$ および X は一般式(1)に関し定義のとおりである。) 該一般式(5)で表される環状ポリフェノール化合物の具体例は、前記一般式(2)、(3)および(4)で表される化合物等であり、中でも特に好ましいものは一般式(2)で表されるカリックス-[4]レゾルシアレンである。

【0014】一般式(1)の環状ポリフェノール化合物は、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc., 62, 2512 (1940))に記載の方法により製造することができる。すなわち、フェノール類とアルデヒド類とを酸性触媒下で重縮合させることにより得られる。

【0015】該反応に用いられるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、フルオロフェノール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、アビノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタリン、トリヒドロキシナフタリン等が挙げられ、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンズアルデヒド、トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド等を挙げることができる。フェノール類およびアルデヒド類は、それぞれ、一種単独で反応に供してもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。フェノール類とアルデヒド類の反応は、水、アルコールなどの極性溶媒中、酸性触媒の存在下70~100℃の温度で1~10時間程度行えばよい。本発明では、上記の環状ポリフェノールにジ-*t*-ブチルカーボネートを反応させたものを用いる。環状ポリフェノールにジ-*t*-ブチルカーボネートを反応させると環状ポリフェノール中の水酸基が*t*-ブチルカルボニル基に置換されるが、本発明において、この置換率は溶解性、基板との密着性、酸分解温度の観点から、通常40%以上、好ましくは50%以上である。

【0016】(B) 放射線酸発生剤

本発明で用いられる放射線酸発生剤(以下、酸発生剤という)は、放射線、例えば紫外線、電子線などが照射された時に酸を発生するものである。該酸発生剤として



〔式中、 Ar および Y は前記と同じ意味である〕で示されるものである。

【0020】一般式(7)で示されるトリアリールスル

は、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化物などが挙げられる。

【0017】該ジアリールヨードニウム塩は、一般式(6)：



〔式中、 Ar はアリール基であり、 Y はアニオンを表す〕で示されるものである。一般式(6)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオン(Ar_2I^+)としては、例えばジフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムなどが挙げられる。

【0018】また、前記アニオン(Y^-)としては、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-*t*-ブチルナフタレン-2-スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン-1-スルフォネート、アントラセン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラセン-1-スルフォネート、5,6-ジクロロアントラセン-3-スルフォネート、9,10-ジクロロアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルフォネート、ベンズ(a)アントラセン-4-スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ピレン-スルフォネート、トリフェニレン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネート、アントラキノ-スルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【0019】また、前記トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(7)：



フォニウム塩中のカチオン(Ar_3S^+)としては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニルジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)フェ

ニルスルフォニウム、トリス（メトキシフェニル）スルフォニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルフォニウム、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルフォニウム、トリス（4-tert-ブチルフェニル）-スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオン（Y⁻）の具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0021】前記イミドスルフォネート誘導体としては、例えばトリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。また、前記トシラート化合物としては、例えばベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチオン誘導体が挙げられる。

【0022】さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、例えばベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、例えば2, 4, 6-（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

【0023】該酸発生剤の使用量は、（A）成分の環状ポリフェノール化合物100重量部に対して、通常、0.5～20重量部でよく、好ましくは1～15重量部、特に好ましくは1～10重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが現像時に溶解してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパターンが現像できなくなる場合がある。

【0024】その他の添加剤

本発明の組成物は、上記（A）～（C）成分のほかに、必要に応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばBM-1000（BM Chemie社製）、メガファックスF142D、同F172、同F173および同F183〔大日本インキ化学工業（株）製〕、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430および同FC-431〔住友スリーエム（株）製〕、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141および同S-145〔旭硝子（株）製〕、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57およびDC-190〔東レシリコン（株）製〕などのフッ素系界面活性剤が挙げられ

る。

【0025】該界面活性剤の使用割合は、（A）成分100重量部に対して、通常、5重量部以下でよく、好ましくは0.01～2重量部である。また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物（官能性シランカップリング剤）が挙げられる。

【0026】該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該接着助剤の使用割合は、（A）成分100重量部に対して、通常、20重量部以下でよく、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは1～10重量部である。

【0027】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の組成物は、上記の（A）～（B）成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。該有機溶剤としては、（A）～（B）成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくは前記の重合用溶媒として例示したものと同様のものである。本発明の組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径1.0～0.2μmのミリポアフィルターなどが挙げられる。

【0028】本発明の組成物は、アルカリ可溶性のものであり、例えば以下のようにして、ポジ型感放射線性樹脂組成物として用いることができる。

(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布する。その後、該塗布された基板をプリバークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。プリバークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、60～110℃、好ましくは、70～100℃である。また、プリバークの時間は、通常、30秒～15分程度でよい。

【0029】(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、架橋硬化され、後のアルカリ性水溶液に溶出しなくなる。放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、g線（波長436nm）、h線（405nm）、i線（波長365nm）などの紫外線、KrFエキシマレーザなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を用

いることができ、好ましくはg線またはi線が用いられる。放射線照射後に、ポストエクスポージャー処理（以下、「PEB処理」という）を行う。PEB処理の条件は、通常、50～180℃の温度で、時間は、通常、0.1～10分間程度でよい。

【0030】(3) 上記でPEB処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および／または界面活性剤との混合液、および本発明の組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【0031】アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕-5-ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【0032】(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じて例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いてポストバークを行う。ポストバークの条件は、通常、150～250℃の温度で、時間は3分～1時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【0033】

【実施例】合成例1（テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製）

レゾルシノール33.03g（0.3mol）とアセトアルデヒド16.8mL（0.3mol）を300mLの50vol%エタノール水溶液とを混合し75℃に加熱し、75mLの濃塩酸を0.5時間かけて添加した。添加後、反応液を75℃で60分間攪拌し、縮合反応を行わせた。反応後、放冷しさらに氷冷することによって沈殿物を得た。この沈殿物を濾別し、50vol%エタノール水溶液を用いて再結晶し、テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン23.2gを57%の収率で得た。

【0034】合成例2（t-ブトキシカルボニル化100%テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製）

得られたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン0.55g（1mmol）、4,4'-ジメチルアミノピリジン0.12g（0.1mmol）および5mLアセトンからなる溶液に、2.2mL（9.6mmol）のジ-t-ブチルジカーボネートを滴下した。反応液を20分間室温で攪拌し溶液を蒸発させた。得られた白色固体を2-プロパノールとアセトンの混合溶媒から再結晶し、フェノール性OH基が100%t-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン1.0gを75%の収率で得た。

赤外吸収スペクトル：1758cm⁻¹（>C=O）、1249cm⁻¹（O-C-O）、3486cm⁻¹（-OH）

¹H NMR（300MHz、CDCl₃）：1.42（d、CH₃、12H）、1.46（s、CH₃、72H）、4.43（q、CH、4H）、6.89（b、ArH、4H）

¹³C NMR（62.5MHz、CDCl₃）：20.5, 27.7（CH₃）、31.4（CH）、82.8（tert-C）、116.3（ArC）、125.7, 134.0, 147.0, 151.5（>C=O）

元素分析：C₇₂H₉₆O₂₄（計算値：C 64.27%、H 7.19%、実測値：C 63.56%、H 7.00%）

合成例3（t-ブトキシカルボニル化90%テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製）

得られたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン2.7g（5mmol）、4,4'-ジメチルアミノピリジン0.06g（0.05mmol）および15mLアセトンからなる溶液に、8mL（36mmol）のジ-t-ブチルジカーボネートを滴下した。反応液を20分間室温で攪拌し溶液を蒸発させた。得られた白色固体をヘキサン/酢酸エチル=1/1の混合溶媒を用い、カラムクロマトで精製した。フェノール性OH基が90%t-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン6.3gを99%の収率で得た。

【0035】合成例4（t-ブトキシカルボニル化70%テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製）

合成例3で用いたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン2.7g（5mmol）、4,4'-ジメチルアミノピリジン0.06g（0.05mmol）は同じく、6.2mL（28mmol）のジ-t-ブチルジカーボネートの代わりに、それぞれ、を滴下し、同

様の反応を行い、フェノール性OH基が70% t-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリックス-[4]レゾルシアレンを98%の収率で得た。

【0036】合成例5 (t-ブトキシカルボニル化60%テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製)

合成例3で用いたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン2.7g (5mmol)、4,4'-ジメチルアミノピリジン0.06g (0.05mol) は同じく、5.3mL (24mmol) のジ-*t*-ブチルジカーボネートの代わりに、それぞれ、を滴下し、同様の反応を行い、フェノール性OH基が60% t-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリックス-[4]レゾルシアレンを96%の収率で得た。

【0037】合成例6 (t-ブトキシカルボニル化50%テトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレンの調製)

合成例3で用いたテトラ-C-メチルカリックス-[4]-レゾルシアレン2.7g (5mmol)、4,4'-ジメチルアミノピリジン0.06g (0.05mol) は同じく、5.2mL (23mmol) のジ-*t*-ブチルジカーボネートの代わりに、それぞれ、を滴下し、同様の反応を行い、フェノール性OH基が50% t-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリ

ックス-[4]レゾルシアレンを97%の収率で得た。

【0038】実施例1

60%のフェノール性OH基がt-ブトキシカルボニル基で置換されたテトラ-C-メチルカリックス-[4]レゾルシアレンとジフェニルヨードニウム9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネートとを重量比95:5の割合でシクロヘキサノンに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。得られた組成物を1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコンウエーハの表面にスピンコートし、厚さ1mmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜を波長365nmのi線で密着露光した。その後、105℃で90秒間バークを行った。次いで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像後、純水で30秒間リンスを行ったところ、ポジ型のラインアンドスペース1.5μmの解像度のレジストパターンが得られた。このレジストは感度13mJ/cm²、コントラスト12を示した。

【0039】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は従来のものに比べて感度および解像度が著しく優れており、半導体集積回路の一層の高集積化に伴って高まっているレジストパターンの微細化の要求に応えるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC01 AD03
BE00 BE07 BG00 FA03 FA12
FA17